

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP04/014290

International filing date: 15 December 2004 (15.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: US  
Number: 60/568,006  
Filing date: 04 May 2004 (04.05.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 04 July 2005 (04.07.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

PA 1307794

EP05/14290

# THE UNITED STATES OF AMERICA

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME:

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE

United States Patent and Trademark Office

April 18, 2005

THIS IS TO CERTIFY THAT ANNEXED HERETO IS A TRUE COPY FROM THE RECORDS OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE OF THOSE PAPERS OF THE BELOW IDENTIFIED PATENT APPLICATION THAT MET THE REQUIREMENTS TO BE GRANTED A FILING DATE UNDER 35 USC 111.

APPLICATION NUMBER: 60/568,006

FILING DATE: May 04, 2004

By Authority of the  
COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS



*T. Lawrence*

T. LAWRENCE  
Certifying Officer

17364 U.S. PTO

PTO/SB/16 (01-04)

Approved for use through 07/31/2005. OMB 0651-0032

U.S. Patent and Trademark Office, U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE

Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it displays a valid OMB control number.

**PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT COVER SHEET**

This is a request for filing a PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT under 37 CFR 1.53 (c).

Express Mail Label No. **EV 432948097 US****INVENTOR(S)**

Given Name (first and middle [if any])	Family Name or Surname	Residence (City and either State or Foreign Country)
Karl-Heinz	Schuster	Konigsbronn, Germany

Additional inventors are being named on the \_\_\_\_\_ separately numbered sheets attached hereto

**TITLE OF THE INVENTION (500 characters max)****MIKROLITHOGRAPHISCHE PROJEKTIONSBELEUCHTUNGSANLAGE SOWIE IMMERSIONSFLUSSIGKEIT HIERFUR**

Direct all correspondence to:

**CORRESPONDENCE ADDRESS**☒ Customer Number:**22876**

OR

☐ Firm or Individual

Address

Address

City

State

Zip

Country

Telephone

Fax

**ENCLOSED APPLICATION PARTS (check all that apply)**☒ Specification Number of Pages 37☐ CD(s), Number \_\_\_\_\_☒ Drawing(s) Number of Sheets 4☐ Other (specify) Certificate of Mailing by Express Mail  
And Return Postcard☐ Application Data Sheet. See 37 CFR 1.76**METHOD OF PAYMENT OF FILING FEES FOR THIS PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT**☐ Applicant claims small entity status. See 37 CFR 1.27.☒ A check or money order is enclosed to cover the filing fees.☒ The Director is hereby authorized to charge filing fees or credit any overpayment to Deposit Account Number: 50-0545☐ Payment by credit card. Form PTO-2038 is attached.FILING FEE  
Amount (\$)**\$160.00**

The invention was made by an agency of the United States Government or under a contract with an agency of the United States Government

☒ No.☐ Yes, the name of the U.S. Government agency and the Government contract number are: \_\_\_\_\_

[Page 1 of 1]

Respectfully submitted,

SIGNATURE

TYPED or PRINTED NAME Jacob D. KoeringTELEPHONE (342) 226-1818Date May 4, 2004REGISTRATION NO. 51890

(if appropriate)

Docket Number: OST-041180PV**USE ONLY FOR FILING A PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT**

This collection of information is required by 37 CFR 1.51. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the PTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.14. This collection is estimated to take 8 hours to complete, including gathering, preparing, and submitting the complete application form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. SEND TO: Mail Stop Provisional Application, Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.

If you need assistance in completing the form, call 1-800-PTO-9199 and select option 2.

May 4, 2004

In Re Apln. of:

Schuster

Ser. No.:

TO BE ASSIGNED

Filed on:

May 4, 2004

For:

MIKROLITHOGRAPHISCHE  
PROJEKTIONSBELICHTUNGSANLAGE  
SOWIE IMMERSIONSFLUSSIGKEIT  
HIERFUR

Docket No.:

OST-041180PV

CERTIFICATE OF MAILING BY EXPRESS MAIL

Express Mail Mailing Label No.

EV432948097US

Date of Deposit – May 4, 2004

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service, Express Mail Post Office to Addressee service under 37 C.F.R. 1.10 in an envelope addressed to MAIL STOP PROVISIONAL PATENT APPLICATION, Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA, 22313-1450, on the date identified above



Jenelle L. A. Melket

MIKROLITHOGRAPHISCHE PROJEKTIONSBELICHTUNGSANLAGE  
SOWIE IMMERSIONSFLÜSSIGKEIT HIERFÜR

=====

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

1. Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft mikrolithographische Projektionsbelichtungsanlagen, wie sie zur Herstellung mikrostrukturierter Bauteile verwendet werden. Die Erfindung betrifft insbesondere Projektionsbelichtungsanlagen mit einem für einen Immersionsbetrieb ausgelegten Projektionsobjektiv sowie eine hierfür geeignete Immersionsflüssigkeit.

2. Beschreibung des Standes der Technik

10 Integrierte elektrische Schaltkreise und andere mikrostrukturierte Bauelemente werden üblicherweise hergestellt, indem auf ein geeignetes Substrat, bei dem es sich beispielsweise um einen Silizium-Wafer handeln kann, mehrere strukturierte Schichten aufgebracht werden. Zur  
15 Strukturierung der Schichten werden diese zunächst mit einem Photolack bedeckt, der für Licht eines bestimmten Wellenlängenbereiches, z.B. Licht im tiefen ultravioletten Spektralbereich (DUV, *deep ultraviolet*), empfindlich ist. Anschließend wird der so beschichtete Wafer in einer Projektionsbelichtungsanlage belichtet. Dabei wird ein Muster  
20 aus beugenden Strukturen, das sich auf einer Maske befindet

det, auf den Photolack mit Hilfe eines Projektionsobjektivs abgebildet. Da der Abbildungsmaßstab dabei im allgemeinen kleiner als 1 ist, werden derartige Projektionsobjektive häufig auch als Reduktionsobjektive bezeichnet.

- 5 Nach dem Entwickeln des Photolacks wird der Wafer einem Ätzprozeß unterzogen, wodurch die Schicht entsprechend dem Muster auf der Maske strukturiert wird. Der noch verbliebene Photolack wird dann von den verbleibenden Teilen der Schicht entfernt. Dieser Prozeß wird so oft wiederholt,  
10 bis alle Schichten auf dem Wafer aufgebracht sind.

- Eines der wesentlichen Ziele bei der Entwicklung der bei der Herstellung eingesetzten Projektionsbelichtungsanlagen besteht darin, Strukturen mit zunehmend kleineren Abmessungen auf dem Wafer lithographisch definieren zu können.  
15 Kleine Strukturen führen zu hohen Integrationsdichten, was sich im allgemeinen günstig auf die Leistungsfähigkeit der mit Hilfe derartiger Anlagen hergestellten mikrostrukturierten Bauelemente auswirkt.

- Die Größe der definierbaren Strukturen hängt vor allem von  
20 dem Auflösungsvermögen des verwendeten Projektionsobjektivs ab. Da die Auflösung der Projektionsobjektive proportional zu der Wellenlänge des Projektionslichts ist, besteht ein Ansatz zur Erhöhung der Auflösung darin, Projektionslicht mit immer kürzeren Wellenlängen einzusetzen.  
25 Die kürzesten zur Zeit verwendeten Wellenlängen liegen im

tieften ultravioletten Spektralbereich (DUV, deep ultraviolet) und betragen 193 nm und 157 nm.

Ein anderer Ansatz zur Erhöhung des Auflösungsvermögens geht von der Überlegung aus, in einen Zwischenraum, der  
5 zwischen einer bildseitig letzten Linse des Projektionsobjektivs und dem Photolack verbleibt, eine Immersionsflüssigkeit mit hoher Brechzahl einzubringen. Projektionsobjektive, die für den Immersionsbetrieb ausgelegt sind und deswegen auch als Immersionsobjektive bezeichnet werden,  
10 können numerische Aperturen von mehr als 1, z.B. 1,3 oder 1,4, erreichen. Die Immersion ermöglicht jedoch nicht nur hohe numerische Aperturen und dadurch eine verbesserte Auflösung, sondern wirkt sich auch günstig auf die Schärfentiefe aus. Je größer die Schärfentiefe ist, desto weniger hoch sind die Anforderungen an eine exakte axiale  
15 Positionierung des Wafers in der Bildebene des Projektionsobjektivs.

Als Immersionsflüssigkeiten werden bislang vor allem verschiedene fluorierte Kohlenstoffverbindungen sowie hoch-  
20 reines Wasser untersucht. Zwar haben fluorierte Kohlenstoffverbindungen häufig eine höhere Brechzahl als Wasser, die Durchlässigkeit für kurzwelliges Projektionslicht ist jedoch bei hochreinem Wasser höher. Der hohe Reinheitsgrad des Wassers ist erforderlich, da selbst geringe Mengen an  
25 Fremdstoffen die Durchlässigkeit beträchtlich verringern.

- Andererseits stellt der hohe Reinheitsgrad des Wassers ein großes Problem für die Beständigkeit der daran angrenzenden Flächen, d.h. der bildseitig letzten Fläche des Projektionsobjektivs und der lichtempfindliche Schicht, dar.
- 5 Hochreines Wasser hat nämlich eine hohe Reaktionsfähigkeit und löst auch solche optische Materialien an, die aufgrund ihrer hohen Durchlässigkeit bei sehr kurzen Wellenlängen für die Herstellung transparenter optischer Element verwendet werden. Bei diesen Materialien handelt es sich vor
- 10 allem um Kalziumfluorid, Lithiumfluorid und Bariumfluorid. Zwar ist die Löslichkeit dieser Kristalle gegenüber hochreinem Wasser in absoluten Zahlen relativ gering, jedoch genügt bereits ein Materialabtrag von wenigen Nanometern, um die optische Abbildung spürbar zu verschlechtern.
- 15 Daneben kann hochreines Wasser auch die lichtempfindliche Schicht chemisch verändern. Zwar erscheint es durchaus möglich, lichtempfindliche Schichten zu entwickeln, die durch hochreines Wasser nicht nennenswert angegriffen werden. Es ist jedoch zu erwarten, daß derartige Schichten
- 20 andere Nachteile haben, z.B. eine geringere Lichtempfindlichkeit oder eine unschärfere Belichtungsschwelle.

#### ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

- Aufgabe der Erfindung ist es, eine Immersionsflüssigkeit für eine mikrolithographische Projektionsbelichtungsanlage
- 25 anzugeben, die auch für kurzwelliges Projektionslicht hochtransparent ist und dennoch Materialien chemisch wenig



angreift, die mit der Immersionsflüssigkeit in Berührung kommen.

Gelöst wird diese Aufgabe durch eine Immersionsflüssigkeit, die mit schweren Isotopen angereichert ist.

- 5 Die Erfindung beruht auf der Erkenntnis, daß im allgemeinen die chemische Reaktionsfähigkeit von Verbindungen verringert wird, wenn einzelne Atome durch schwerere Isotope ersetzt werden. Chemische Reaktionen laufen daher bei Verbindungen, die mit schweren Isotopen angereichert sind, 10 langsamer ab. Für die Immersionsflüssigkeit bedeutet dies, daß die mit ihr in Berührung kommenden Materialien im Vergleich zu unangereicherten Immersionsflüssigkeiten weniger stark angegriffen werden. Die verringerte chemische Reaktionsfähigkeit läßt sich auf die unterschiedliche thermische 15 Besetzung der massenabhängigen Energieniveaus, also auf Quanteneffekte, zurückführen. Die Unterschiede in den Reaktionsgeschwindigkeiten sind daher temperaturabhängig.

- Als Isotope bezeichnet man die zu einem Element gehörenden Atome gleicher Ordnungszahl, die unterschiedlich viele 20 Neutronen enthalten und deswegen unterschiedlich schwer sind. Für alle Elemente, zu denen Isotope existieren, gibt es eine natürliche Isotopenverteilung, die angibt, welche Isotope mit welcher Häufigkeit in der Natur vorkommen. So besteht beispielsweise natürlich vorkommender Sauerstoff 25 zu 99,762% aus dem Isotop  $^{16}\text{O}$ , zu 0,038% aus dem Isotop  $^{17}\text{O}$  und zu 0,20% aus dem Isotop  $^{18}\text{O}$ . Diese Isotopenverteilung

findet sich auch in sauerstoffhaltigen Verbindungen. Eine Flüssigkeit wird hier allgemein als mit schweren Isotopen angereichert bezeichnet, wenn man, ausgehend von der natürlichen Isotopenverteilung, ein einziges Atom durch ein  
5 schwereres Isotop ersetzt hat. Am Beispiel von Sauerstoff könnte dies etwa bedeuten, daß sich die natürliche Isotopenverteilung um 1 Promille vom Isotop  $^{16}\text{O}$  zugunsten des schwereren Isotops  $^{17}\text{O}$  verlagert hat, d.h. die Verbindungen enthalten statt 99,762% des Isotops  $^{16}\text{O}$  nur 99,662%,  
10 aber dafür 0,138% (und nicht 0,018%) des Isotops  $^{17}\text{O}$ .

Damit die verringerte Reaktionsfähigkeit überhaupt spürbar wird, sollte der Anteil wenigstens eines schweren Isotops im Vergleich zu der natürlichen Isotopenverteilung mindestens verdoppelt und vorzugsweise mindestens ver-  
15 facht sein.

Bei schwereren Elementen, zu denen in diesem Zusammenhang auch der Sauerstoff zählt, ist die relative Massenänderung zwischen unterschiedlichen Isotopen vergleichsweise gering. Daher unterscheiden sich bei schwereren Elementen  
20 die Isotope nur wenig hinsichtlich ihrer chemischen Eigenschaften und damit auch hinsichtlich ihrer Reaktionsfähigkeit. Die Anreicherung von Immersionsflüssigkeiten mit den Isotopen schwererer Elemente wie Sauerstoff führt deswegen nur zu einer vergleichsweise geringen Verringerung der Re-  
25 aktionsfähigkeit.

Isotope von Elementen mit kleiner Ordnungszahl können sich jedoch hinsichtlich ihrer chemischen Eigenschaften deutlich unterscheiden. Besonders signifikant sind diese Unterschiede beim Wasserstoff, der nur ein Proton enthält.

- 5 Vom Wasserstoff existieren drei Isotope, nämlich der auch als Protium bezeichnete leichte Wasserstoff  $^1\text{H}$ , der meist als Deuterium D bezeichnete schwere Wasserstoff  $^2\text{H}$ , der ein Proton und zwei Neutronen enthält, sowie superschwerer Wasserstoff  $^3\text{H}$ , der drei Neutronen enthält und auch als
- 10 Tritium T bezeichnet wird. Da sich die Massen der drei Wasserstoffisotope wie 1:2:3 verhalten, ist der prozentuale Massenunterschied zwischen den Isotopen groß.

- Die natürliche Isotopenverteilung von Wasserstoff beträgt 99,9855% für leichten Wasserstoff, 0,0145% für Deuterium
- 15 und  $10^{-15}\%$  für Tritium. Enthalten alle Moleküle in einer Flüssigkeit Wasserstoff und enthalten hiervon wiederum mehr als 2% der Moleküle Deuterium, so entspricht dies somit einer mehr als 100fachen Anreicherung im Vergleich zu der natürlichen Isotopenverteilung.

- 20 Die höhere Reaktionsträgheit des Deuteriums macht sich allerdings selbst bei einer solchen Anreicherung noch nicht sehr stark bemerkbar, da die chemischen Eigenschaften nach wie vor von den 98% der Moleküle dominiert werden, die nicht Deuterium, sondern leichten Wasserstoff enthalten.
- 25 Deswegen sollten vorzugsweise mehr als 80% und weiter vorzugsweise mehr als 99% der in der Immersionsflüssigkeit

enthaltenen Moleküle Deuterium anstelle von Wasserstoff enthalten.

Die relativ geringe Reaktionsfähigkeit der Deuteriumverbindungen im Vergleich zu leichten Wasserstoff enthaltenen Verbindungen macht sich vor allem dann bemerkbar, wenn  
5 der Wasserstoffgehalt in der Immersionsflüssigkeit insgesamt relativ hoch ist. Dies gilt beispielsweise für Wasser, da auf jedes Sauerstoffatom zwei Wasserstoffatome kommen. Wasser, das hochgradig deuteriert ist, wird im  
10 allgemeinen als schweres Wasser ( $D_2O$ ) bezeichnet und wird in industriellem Maßstab hergestellt. Besteht eine Immersionsflüssigkeit praktisch vollständig (d.h. zu mehr als 99 Molprozent) aus schwerem Wasser, so hat sie im Vergleich zu normalem Wasser, d.h. Wasser mit einer natürlichen Isotopenverteilung, eine deutlich herabgesetzte Reaktionsfähigkeit. Die Lebensdauer von empfindlichen optischen Materialien wie beispielsweise Kalziumfluorid-  
15 Kristallen läßt sich auf diese Weise etwa um einen Faktor 5 oder mehr verlängern. Dies hat erhebliche Kostenvorteile, da derartige optische Materialien sehr teuer sind. Außerdem führt ein Austausch der betreffenden optischen Elemente zu längeren Stillstandszeiten der Projektionsbelichtungsanlagen und damit zu Produktionsausfällen.

Das schwere Wasser kann neben  $D_2O$  auch substantielle Mengen an  $DHO$  enthalten, das ebenfalls eine im Vergleich zu normalen Wasser ( $H_2O$ ) verringerte Reaktionsfähigkeit hat.  
25 Eine zusätzliche Verringerung der Reaktionsfähigkeit läßt

sich erzielen, wenn auch der Sauerstoff zumindest teilweise durch das schwerere Sauerstoffisotop  $^{18}\text{O}$  ersetzt wird.

Wird als Immersionsflüssigkeit schweres Wasser verwendet, so kann die Projektionsbelichtungsanlage eine Temperiereinrichtung enthalten, durch welche die Immersionsflüssigkeit auf eine Solltemperatur gebracht werden kann, die zumindest annähernd gleich der Temperatur ist, bei der schweres Wasser bei einem gegebenen Umgebungsdruck sein Brechzahlmaximum hat. Die Brechzahl von Flüssigkeiten hängt im allgemeinen von ihrer Temperatur und der Wellenlänge des die Flüssigkeit durchtretenden Lichts ab. Kleinere Temperaturschwankungen, wie sie durch das energiereiche Projektionslicht beim Durchtritt durch die Immersionsflüssigkeit, aber auch durch Verdunstungskälte entstehen können, verursachen über diese Abhängigkeit lokale Brechzahlchwankungen. Diese führen wiederum zu einer Verschlierung der Immersionsflüssigkeit und dadurch möglicherweise zu einer ernsthaften Beeinträchtigung der Abbildungsqualität des Projektionsobjektivs.

Wird nun jedoch die Immersionsflüssigkeit auf einer Temperatur gehalten, bei der schweres Wasser sein Brechzahlmaximum hat, so führen Temperaturschwankungen nur noch zu sehr kleinen Unterschieden im optischen Weg. Vorteilhaft ist die Verwendung von schwerem Wasser in diesem Zusammenhang deswegen, weil bei schwerem Wasser das Brechzahlmaximum bei einer relativ hohen Temperatur erreicht wird, die bei einem Umgebungsdruck von 1 bar und einer Wellenlänge

von  $\lambda = 589 \text{ nm}$  etwa  $11,28^\circ\text{C}$  beträgt. Bei normalen Wasser hingegen liegt diese Temperatur bei den genannten Bedingungen bei etwa  $-0,4^\circ\text{C}$  und damit unterhalb des Gefrierpunkts.

- 5 Die Verwendung von schwerem Wasser als Immersionsflüssigkeit ist unter dem Gesichtspunkt der Temperaturabhängigkeit aber selbst dann vorteilhaft, wenn die von der Temperatureinrichtung eingestellte Solltemperatur deutlich über dem Temperaturintervall zwischen etwa  $10^\circ\text{C}$  und  $13^\circ\text{C}$
- 10 liegt, innerhalb dessen bei den üblicherweise verwendeten Wellenlängen und den normalerweise herrschenden Umgebungsdrücken die Temperatur liegt, bei dem das Brechzahlmaximum erreicht wird. Hat die Immersionsflüssigkeit beispielsweise die in den meisten mikrolithographischen Projektionsbe-
- 15 lichtungsanlagen herrschende Temperatur von  $22^\circ\text{C}$ , so verringert sich die Temperaturabhängigkeit im Vergleich zu leichtem Wasser etwa um einen Faktor 2; der genaue Wert des Faktors hängt u.a. von der Wellenlänge des Projektionslichts ab.
- 20 Die verringerte Temperaturabhängigkeit der Brechzahl schweren Wassers erlaubt es, die Dicke der Immersions-schicht deutlich zu erhöhen, ohne daß die stärkere Erwärmung zu einer nennenswerten Verschlechterung der Abbil-
- 25 der bildseitig letzten optischen Fläche und einer zu belichtenden lichtempfindlichen Schicht, der bislang meist 2 mm beträgt, kann somit z.B. auch größer als 2,5 mm oder

mm beträgt, kann somit z.B. auch größer als 2,5 mm oder sogar größer als 5 mm sein.

Außerdem kann das Projektionsobjektiv wegen der verringerten Temperaturabhängigkeit der Brechzahl so ausgelegt werden, daß die Immersionsflüssigkeit im Immersionsbetrieb zur einer Objektebene des Projektionsobjektivs hin konvex gekrümmt ist. Erreicht werden kann dies beispielsweise, indem die Immersionsflüssigkeit im Immersionsbetrieb unmittelbar an eine konkav gekrümmte bildseitige Fläche des bildseitig letzten optischen Elements angrenzt. Auf diese Weise wird eine Art "Flüssiglinse" geschaffen, deren Vorteil vor allem darin besteht, sehr kostengünstig zu sein. Bislang wird als Material für das bildseitig letzte abbildende optische Element in Projektionsbelichtungsanlagen, die für Wellenlängen von 193 nm ausgelegt sind, meist ein Kalziumfluorid-Kristall verwendet, der sehr teuer ist. Aufgrund der hohen Strahlungsintensitäten, die in diesem bildseitig letzten abbildenden optischen Element auftreten, degradiert der Kalziumfluorid-Kristall nach und nach, was schließlich einen Austausch erforderlich macht.

Wird dieser Kristall durch schweres Wasser "ersetzt", was selbstverständlich bei der Auslegung des Projektionsobjektivs berücksichtigt werden muß, so führt dies zu einer wesentlich kostengünstigeren Lösung. Obwohl die Lichtwege des Projektionslichts in einer solchen "Flüssiglinse" aus schwerem Wasser vergleichsweise lang sind und deswegen mehr Wärme infolge Absorption entsteht, bleibt die Brech-

zahl wegen der geringeren Temperaturabhängigkeit des schweren Wassers relativ konstant.

Zwischen eine solche Flüssiglinse und eine zu belichtende lichtempfindliche Schicht kann noch eine Schutzplatte angeordnet sein, welche die Flüssiglinse nach unten hin abschließt und z.B. aus LiF bestehen kann.

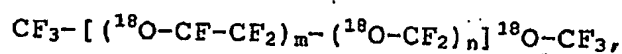
Die Immersionsflüssigkeit kann sowohl leichtes als auch schweres Wasser enthalten oder nur aus einer diesen beiden Komponenten bestehen. Selbst bei einem Mischungsverhältnis von 1:1 hat die Immersionsflüssigkeit im Vergleich zu hochreinem normalen Wasser eine deutlich herabgesetzte Reaktionsfähigkeit.

Eine andere als Immersionsflüssigkeit geeignete Verbindung mit hohem Wasserstoffanteil ist die Schwefelsäure  $H_2SO_4$ . Deuterierte Schwefelsäure  $D_2SO_4$  ist chemisch wesentlich träger als normale Schwefelsäure  $H_2SO_4$ , hat aber ebenfalls den Vorteil einem im Vergleich zu Wasser um etwa 30% höheren Brechzahl. Eine weitere Verringerung der Reaktionsfähigkeit wird erzielt, wenn anstelle des Sauerstoffisotops  $^{16}O$  die schwereren Isotope  $^{17}O$  oder insbesondere  $^{18}O$  verwendet werden. Im letztgenannten Fall enthält die Immersionsflüssigkeit signifikante Mengen an  $D_2S^{18}O_4$ .

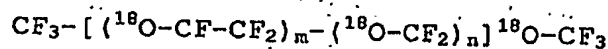
Ein Anreicherung mit schwereren Isotopen ist auch bei organischen Immersionsflüssigkeiten möglich und führt dort ebenfalls zu einer verringerten Reaktionsfähigkeit. Orga-



nische Immersionsflüssigkeiten, die besonders geeignet sind, mit dem Sauerstoffisotop  $^{18}\text{O}$  angereichert zu werden, sind in der US 2002/0163629 A1 beschrieben, deren Inhalt vollumfänglich zum Gegenstand der vorliegenden Anmeldung gemacht wird. Es handelt sich dabei um verschiedene Perfluorpolyether (PFPE), die unter den Markennamen Fomblin Y®, Fomblin Z® und Demnum™ erhältlich sind. Die mit dem schweren Sauerstoffisotop  $^{18}\text{O}$  angereicherten Perfluorpolyether lassen sich durch die folgenden chemischen Formeln beschreiben:

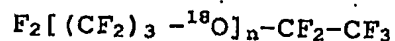


mit  $m+n = 8$  bis 45 und  $m/n = 20$  bis 1000;



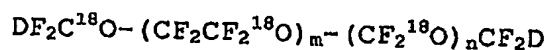
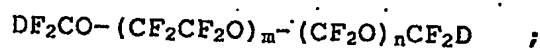
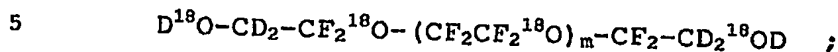
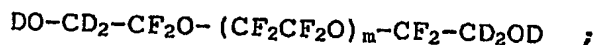
mit  $m+n = 40$  bis 180 und  $m/n = 0,5$  bis 2

sowie



Weitere organische Immersionsflüssigkeiten, die deuteriert und/oder mit dem Sauerstoffisotop  $^{18}\text{O}$  angereichert hohe Brechzahlen bei erniedrigter chemischer Reaktionsfähigkeit haben und deswegen als Immersionsflüssigkeiten geeignet sind, sind beispielsweise die nachfolgend aufgeführten

schweren Perfluoropolyether:



- 10 Ähnliche Eigenschaften haben auch  $\text{CF}_3(^{18}\text{OCF}_2\text{CF}_2)_m\text{-(}^{18}\text{OCF}_2)_n\text{-}^{18}\text{OCF}_3$  sowie langkettige schwere Kohlenwasserstoffe, bei denen mindestens 10% des Wasserstoffs durch Deuterium ersetzt sind.

- 15 Eine organische Immersionsflüssigkeit sollte zu mindestens 1 Molprozent, vorzugsweise aber zu mehr als 10 Molprozent und insbesondere zu mehr als 90 Molprozent wenigstens eine der vorstehend beispielhaft aufgeführten organischen Verbindungen enthalten.

- 20 Eine zusätzliche oder auch alternative Möglichkeit; das Problem der chemisch aggressiven Immersionsflüssigkeiten zu lösen, besteht darin, ein Projektionsobjektiv vorzusehen, bei dem die Brechzahl der bildseitig letzten Fläche zumindest annähernd mit der Brechzahl der Immersionsflüssigkeit übereinstimmt. Diese Maßnahme verhindert zwar  
25 nicht, daß die Immersionsflüssigkeit eine bildseitig letzte Fläche des Projektionsobjektivs chemisch angreift, je-

doch verringert sie die für die Abbildungsqualität nachteiligen Folgen. Je näher nämlich der Quotient der Brechzahlen dieser Fläche und der Immersionsflüssigkeit bei 1 liegt, desto geringer ist die Brechung an der Grenzfläche. Wären die Brechzahlen exakt gleich, so würde Licht an der Grenzfläche nicht gebrochen, so daß die Form der Grenzfläche auch keine Auswirkungen auf den Strahlengang hat. Lokale Deformationen an der Fläche, die durch die Immersionsflüssigkeit verursacht werden, können sich dann nicht auf die Abbildungsqualität auswirken.

Bislang sind keine Materialpaarungen aus festen und flüssigen Stoffen bekannt, die als Linsenmaterial bzw. als Immersionsflüssigkeit geeignet sind und exakt die gleiche Brechzahl haben. Es gibt jedoch Materialpaarungen, bei denen die Brechzahlen der Immersionsflüssigkeit und des daran angrenzenden festen Materials so nahe beieinander liegen, daß der Quotient aus beiden Brechzahlen um nicht mehr als 5% oder sogar um nicht mehr als 1% von 1 verschieden ist.

- 20 Wird beispielsweise auf eine bildseitig letzte Fläche eine dünne Schicht aus  $\text{MgF}_2$  aufgedampft und als Immersionsflüssigkeit leichtes Wasser, schweres Wasser oder ein Gemisch aus beiden Flüssigkeiten verwendet, so kann bei besonders kompaktem  $\text{MgF}_2$  der genannte Wert durchaus unter 1% liegen.
- 25 Auf die bildseitig letzte Fläche eine Schicht durch Bedampfen aufzubringen hat u.a. den Vorteil, daß sich auf

diese Weise sehr leicht beliebig gekrümmte Schichten erzeugen lassen.

Das bildseitig letzte optische Element kann aber auch vollständig aus einem geeigneten Material bestehen. Als  
5 Material für dieses Element, bei dem es sich z.B. um eine plan-konvexe Linse oder eine planparallele Platte handeln kann, kommt beispielsweise Lithiumfluorid ( $\text{LiF}$ ) in Betracht.  $\text{LiF}$  hat bei einer Wellenlänge von 193 nm eine Brechzahl von 1,4432, während die Brechzahl von leichtem  
10 Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ) 1,4366 und die Brechzahl von schwerem Wasser ( $\text{D}_2\text{O}$ ) 1,4318 beträgt. Auch hier ist somit bei allen Mischungsverhältnissen der Quotient aus beiden Brechzahlen um weniger als 1% von 1 verschieden.

Ein weiterer alternativer oder auch zusätzlicher Weg, das  
15 Problem der chemischen Reaktionsfähigkeit der Immersionsflüssigkeit zu lösen, besteht darin, einer zunächst aus hochreinem Wasser bestehenden Immersionsflüssigkeit eine genau festgelegte Menge mindestens eines Zusatzstoffes beizumengen, der für in der Projektionsbelichtungsanlage  
20 verwendetes Projektionslicht transparent ist. Durch die Beimengung von Zusatzstoffen ist das Wasser nicht mehr hochrein und dadurch auch erheblich weniger reaktionsfähig. Werden gezielt Zusatzstoffe beigemischt, die auch bei  
25 der verwendeten Projektionslichtwellenlänge im dissoziierten Zustand hochtransparent sind, so läßt sich eine Transparenz erzielen, die nur unwesentlich geringer ist als diejenige hochreinen Wassers. Als Zusatzstoffe kommen hier

beispielsweise LiF, NaF, CaF<sub>2</sub> oder auch MgF<sub>2</sub> in Betracht.  
Das als Ausgangsstoff verwendete hochreine Wasser kann  
hier aus leichtem Wasser, aus schwerem Wasser oder auch  
aus einer Mischung von leichtem und schwerem Wasser beste-  
5 hen.

Versuche haben ergeben, daß bereits relativ niedrige Io-  
nenkonzentrationen in dem Wasser genügen, um dessen chemi-  
sche Reaktionsfähigkeit deutlich herabzusetzen. Insbeson-  
dere hat sich dabei gezeigt, daß der mindestens eine Zu-  
10 satzstoff derart in der Immersionsflüssigkeit dissoziieren  
sollte, daß die spezifische elektrische Leitfähigkeit der  
Immersionsflüssigkeit nach Beimengung des Zusatzstoffs  
zwischen etwa  $4 \times 10^{-8}$  S/m und etwa  $4 \times 10^{-6}$  S/m und beson-  
ders bevorzugt zwischen etwa  $3,5 \times 10^{-8}$  S/m und etwa  $6 \times$   
15  $10^{-7}$  S/m liegt.

#### KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHUNGEN

Weitere Vorteile und Merkmale der Erfindung ergeben sich  
aus der nachfolgenden Beschreibung der Ausführungsbei-  
spiele anhand der Zeichnungen. Darin zeigen:

- 20 Figur 1 einen Meridionalschnitt durch eine Projektions-  
belichtungsanlage gemäß einem ersten Ausführungsbeispiel der Erfindung in stark vereinfachter, nicht maßstäblicher schematischer Darstellung;

- Figur 2 einen vergrößerten Ausschnitt aus dem bildseitigen Ende eines Projektionsobjektivs, das Bestandteil der in der Figur 1 gezeigten Projektionsbelichtungsanlage ist;
- 5    Figur 3 eine der Figur 2 entsprechende Darstellung gemäß einem zweiten Ausführungsbeispiel, bei dem auf eine bildseitig letzte Linse des Projektionsobjektivs eine Schicht aus  $\text{MgF}_2$  aufgedampft ist;
- 10    Figur 4 einen bildseitigen Ausschnitt aus der in der Figur 1 gezeigten Projektionsbelichtungsanlage gemäß einem dritten Ausführungsbeispiel, bei dem eine Temperiereinrichtung zur Temperatureinstellung der Immersionsflüssigkeit vorgesehen ist;
- 15    Figur 5 einen Graphen, in dem die Temperaturabhängigkeit der Brechzahl von leichtem und schwerem Wasser sowie von Mischungen daraus aufgetragen ist;
- 20    Figur 6 einen vergrößerten Ausschnitt aus dem bildseitigen Ende eines anderen Projektionsobjektivs, bei dem das bildseitig letzte optische Element eine Flüssiglinse aus deuterisierter Schwefelsäure ist;
- Figur 7 das Projektionsobjektiv aus der Figur 6, bei der die Flüssiglinse bildseitig durch eine Platte abgeschlossen ist.

## BESCHREIBUNG BEVORZUGTER AUSFÜHRUNGSBEISPIELE

Die Figur 1 zeigt einen Meridionalschnitt durch eine insgesamt mit 10 bezeichnete mikrolithographische Projektionsbelichtungsanlage gemäß einem ersten Ausführungsbeispiel der Erfindung in stark vereinfachter schematischer Darstellung. Die Projektionsbelichtungsanlage 10 weist eine Beleuchtungseinrichtung 12 zur Erzeugung von Projektionslicht 13 auf, die u.a. eine Lichtquelle 14, eine mit 16 angedeutete Beleuchtungsoptik und eine Blende 18 umfaßt. Das Projektionslicht hat in dem dargestellten Ausführungsbeispiel eine Wellenlänge von 193 nm.

Zur Projektionsbelichtungsanlage 10 gehört ferner ein Projektionsobjektiv 20, das eine Vielzahl von Linsen enthält, von denen der Übersichtlichkeit halber in der Figur 1 lediglich einige beispielhaft dargestellt und mit L1 bis L4 bezeichnet sind. Das Projektionsobjektiv 20 dient dazu, ein in einer Objektebene 22 des Projektionsobjektivs 20 angeordnetes Retikel 24 verkleinert auf eine lichtempfindliche Schicht 26 abzubilden, die in einer Bildebene 28 des Projektionsobjektivs 20 angeordnet und auf einem Träger 30 aufgebracht ist. Bei der lichtempfindlichen Schicht kann es sich z.B. um einen Photolack ("resist") handeln, der sich chemisch verändert, wenn er Projektionslicht mit einer bestimmten Intensität ausgesetzt wird.

Bei der bildseitig letzten Linse L4 handelt es sich in dem dargestellten Ausführungsbeispiel um eine hochaperturige

und vergleichsweise dicke konvex-plane Linse, die aus einem Kalziumfluorid-Kristall gefertigt ist. Von dem Begriff "Linse" soll hier aber auch eine planparallele Platte umfaßt sein. Wie besonders gut in der vergrößerten Darstellung der Figur 2 erkennbar ist, begrenzt eine plane bildseitige Fläche 32 der Linse L4 zusammen mit der gegenüberliegenden lichtempfindlichen Schicht 26 in vertikaler Richtung einen Zwischenraum 34, der mit einer Immersionsflüssigkeit 36 aufgefüllt ist. Die Immersionsflüssigkeit 36 ermöglicht es, bei entsprechender Auslegung des Projektionsobjektivs 20 dessen numerische Apertur im Vergleich zu einem Trockenobjektiv zu erhöhen und/oder die Schärfentiefe zu verbessern. Da Immersionsobjektive für mikrolithographische Projektionsbelichtungsanlagen insoweit bekannt sind, wird auf die Erläuterung weiterer Einzelheiten hierzu verzichtet.

Bei dem dargestellten Ausführungsbeispiel besteht die Immersionsflüssigkeit 36 aus hochreinem schweren Wasser ( $D_2O$ ). Der Reinheitsgrad des schweren Wassers beträgt dabei mehr als 99 Molprozent. Dies bedeutet, daß von 100 Wassermolekülen höchstens 1 Molekül kein  $D_2O$ -Molekül ist. Die verbleibenden Moleküle sind entweder  $H_2O$ -Moleküle oder  $HDO$ -Moleküle. Der Anteil an anderen als den genannten Molekülen sollte möglichst gering sein und 0,1 Molprozent möglichst nicht übersteigen.

Das als Immersionsflüssigkeit 36 verwendete schwere Wasser hat die Eigenschaft, bei ähnlich hoher Transparenz eine im



Vergleich zu hochreinem leichtem Wasser vergleichsweise geringe Reaktionsfähigkeit zu haben. Die Immersionsflüssigkeit 36 greift daher den Kalziumfluorid-Kristall, aus dem die angrenzende Linse L4 besteht, wesentlich weniger an als hochreines leichtes Wasser. Daher kommt es nur in geringem Umfang zur Ablösung einzelner Kristallschichten, die nach und nach zu einer Deformation der ursprünglich planen bildseitig letzten Fläche 32 führen.

Das in der Figur 3 gezeigte zweite Ausführungsbeispiel unterscheidet sich von dem in den Figuren 1 und 2 dargestellten Ausführungsbeispiel zum einen dadurch, daß auf die plane Fläche der bildseitig letzten Linse L4 eine - in der Figur 3 übertrieben dick dargestellte - Schicht 38 aus Magnesiumfluorid ( $\text{MgF}_2$ ) aufgedampft ist. Hochkompaktes Magnesiumfluorid hat bei einer Wellenlänge von 193 nm eine Brechzahl von lediglich 1,4345. Bei einer Wellenlänge von 193 nm liegt die Brechzahl der Schicht 38 somit erheblich näher an der Brechzahl  $n_{\text{D}_2\text{O}} = 1,4318$  des schweren Wassers als die Brechzahl  $n_{\text{CaF}_2} = 1,5014$  von Kalziumfluorid, aus dem die Linse L4 besteht. Greift das schwere Wasser die Schicht 38 chemisch an, so führt dies zwar zu Deformationen der mit dem Wasser in Kontakt kommenden Oberfläche der Schicht 38. Aufgrund der ähnlichen Brechzahlen ist der Brechzahlquotient an dieser Grenzfläche jedoch so klein, daß sich die von der Immersionsflüssigkeit 36 erzeugten Oberflächendeformationen in der Schicht 38 optisch kaum auswirken.

Die Schicht 38 kann auch aus einem anderen widerstandsfähigen Material mit kleiner Brechzahl bestehen. Sie muß auch nicht unbedingt aufgedampft, sondern kann auch auf andere Weise auf die plane Fläche 32 der Schicht L4 aufgetragen sein. In Betracht kommt beispielsweise auch, eine  
5 selbsttragende dünne Platte aus Lithiumfluorid (LiF) zu verwenden, die an die plane Fläche 32 der Linse L4 angesprengt wird. Die Brechzahl von Lithiumfluorid beträgt bei einer Wellenlänge von 193 nm 1,4432. Im Vergleich zu den  
10 Brechzahlen von leichtem und schwerem Wasser ist die Brechzahl von LiF damit um etwa 5% bzw. um 8% erhöht.

Von dem in den Figuren 1 und 2 dargestellten ersten Ausführungsbeispiel unterscheidet sich das zweite Ausführungsbeispiel gemäß der Figur 3 außerdem dadurch, daß dem  
15 schweren Wasser, das als Immersionsflüssigkeit 36 dient, noch geringe Mengen von Zusatzstoffen beigemischt sind. Auf diese Weise wird die Reaktionsfähigkeit der Immersionsflüssigkeit 36 weiter deutlich herabgesetzt. Die Zusatzstoffe sind unter dem Kriterium auszuwählen, daß sie das  
20 verwendete Projektionslicht möglichst wenig absorbieren. Als Zusatzstoffe kommen in diesem Zusammenhang beispielsweise Lithiumfluorid (LiF), Natriumfluorid (NaF), Kalziumfluorid (CaF<sub>2</sub>) und Magnesiumfluorid (MgF<sub>2</sub>) in Betracht. Die dissoziierten Ionen dieser Stoffe setzen die chemische  
25 Aktivität der Immersionsflüssigkeit 38 herab, ohne dessen hohes Transmissionsvermögen nennenswert zu beeinträchtigen.

Die Figur 4 zeigt einen bildseitigen Ausschnitt aus einer Projektionsbelichtungsanlage gemäß einem dritten Ausführungsbeispiel. Hier ist der Träger 30 am Boden eines wannenartigen und nach oben offenen Behälters 42 befestigt.

5 Der Behälter 42 ist mit der Immersionsflüssigkeit 36 so weit aufgefüllt, daß das Projektionsobjektiv 20 während des Betriebs der Projektionsbelichtungsanlage mit seiner bildseitig letzten Fläche 32 in die Immersionsflüssigkeit 36 eintaucht.

10 Über eine Zuleitung 46 und eine Ableitung 47 ist der Behälter 42 mit einer Aufbereitungseinheit 48 verbunden, in der eine Umwälzpumpe, ein Filter zur Reinigung von Immersionsflüssigkeit 36 sowie eine Temperiereinrichtung 50 in an sich bekannter und deswegen nicht näher dargestellter  
15 Weise enthalten sind. Nähere Einzelheiten sind beispielsweise der US 4 346 164 A zu entnehmen, deren Offenbarungsgehalt vollumfänglich zum Gegenstand der vorliegenden Anmeldung gemacht wird. Die Aufbereitungseinheit 48, die Zuleitung 46, die Ableitung 47 sowie der Behälter 42 bilden  
20 eine insgesamt mit 52 bezeichnete Immersionseinrichtung, in der die Immersionsflüssigkeit 36 zirkuliert und dabei gereinigt und auf konstanter Temperatur gehalten wird.

Bei dem in der Figur 4 gezeigten Ausführungsbeispiel besteht die Immersionsflüssigkeit 36 zu annähernd 100% aus  
25 schwerem Wasser D<sub>2</sub>O. Die Temperiereinrichtung 50 ist in nicht näher dargestellter Weise mit einem Temperatursensor verbunden, der die Temperatur der Immersionsflüssigkeit 36

in dem Zwischenraum 34 mißt. Durch eine Regelung wird sichergestellt, daß die Temperatur in dem Zwischenraum 34 annähernd  $11,3\text{ }^{\circ}\text{C}$  beträgt. Dies entspricht etwa der Temperatur, bei dem schweres Wasser bei einem Umgebungsdruck von 1 bar und der bei diesem Ausführungsbeispiel verwendeten Wellenlänge von  $589,3\text{ nm}$  sein Brechzahlmaximum hat. Die Temperatureinstellung kann dabei relativ ungenau sein, da sich Temperaturschwankungen bei dieser Konstellation nicht oder nicht nennenswert auf die Brechzahl der Immersionsflüssigkeit 36 auswirken.

Dies wird im folgenden mit Bezug auf die Figur 5 erläutert, die einen Graphen zeigt, in dem die Brechzahlen  $n$  für leichtes Wasser, für schweres Wasser sowie für Mischungen aus leichtem und schwerem Wasser in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  aufgetragen sind. Die Brechzahl ist dabei für eine Wellenlänge von  $589,3\text{ nm}$  bestimmt worden. In dem Graphen ist erkennbar, daß leichtes Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ) bei dieser Wellenlänge und einer Temperatur von etwa  $-0,4\text{ }^{\circ}\text{C}$  seine größte Brechzahl hat. Von dort aus nimmt die Brechzahl bei fallenden oder steigenden Temperaturen in erster Näherung quadratisch ab. Bei einer derart niedrigen Temperatur kann die Projektionsbelichtungsanlage nicht betrieben werden.

Bei schwerem Wasser ( $\text{D}_2\text{O}$ ) hingegen liegt das Brechzahlmaximum bei einer Temperatur von etwa  $11,28\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Der Brechzahlabfall zu kleineren oder größeren Temperaturen hin ist hier ebenfalls in erster Näherung quadratisch. Stellt die

Temperiereinrichtung 50 die Temperatur exakt auf den Wert ein, bei dem das Brechzahlmaximum erreicht wird, so ist die Temperaturabhängigkeit  $dn/dT$  der Brechzahl  $n$  gleich Null. Diese Temperatur ist somit der optimale Arbeitspunkt für die Projektionsbelichtungsanlage, da kleinere Temperaturschwankungen, die durch das energiereiche Projektionslicht 13, aber auch durch Verdunstungskälte an der Oberfläche der Immersionsflüssigkeit 36 entstehen können, die Brechzahl der Immersionsflüssigkeit 36 und damit die Abbildungseigenschaften des Projektionsobjektivs 20 nicht verändern. Die Immersionsflüssigkeit 36 hat dann in dem gesamten Zwischenraum 34 eine konstante Brechzahl.

Bei Mischungen aus leichtem und schwerem Wasser nimmt die Temperatur, bei der die Brechzahl der betreffenden Mischung ihr Maximum hat, mit zunehmendem Wasseranteil ab. In der Figur 5 ist dies durch eine gestrichelte Linie 58 angedeutet.

Aus der Figur 5 wird ferner deutlich, daß selbst bei einer Temperatur von 22 °C, die üblicherweise in Projektionsbelichtungsanlagen eingestellt wird, die Temperaturabhängigkeit von schwerem Wasser deutlich geringer ist als die Temperaturabhängigkeit von leichtem Wasser. Bei einem Umgebungsdruck von 1 bar und einer Temperatur von 22 °C beträgt nämlich die Temperaturabhängigkeit der Brechzahl  $n$  für leichtes Wasser  $dn/dT = 96,8 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$ , für schweres Wasser hingegen nur  $dn/dT = 41,1 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$ , d.h. annähernd halb so viel wie bei leichtem Wasser. Auch oberhalb des

optimalen athermalen Arbeitspunkts von etwa 11 °C wird deswegen bei der Verwendung von schwerem Wasser eine erheblich verringerte Temperaturabhängigkeit der Brechzahl erzielt. Dies erlaubt wiederum eine verbesserte Abbildung  
5 und/oder höhere Scangeschwindigkeiten.

Zu kürzeren Wellenlängen hin werden die Temperaturabhängigkeiten bei einer gegebenen Temperatur  $dn/dT$  zunächst größer, bis sie bei einer Wellenlänge von etwa 250 nm ihr Maximum erreichen. Bei noch kürzeren Wellenlängen nimmt  
10 die Temperaturabhängigkeit der Brechzahlen wieder ab. Bei einer Wellenlänge von 193 nm beträgt die Temperaturabhängigkeit  $dn/dT$  für leichtes Wasser bei der Temperatur von 22 °C etwa  $100 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$ , was etwa dem Wert bei einer Wellenlänge von 589,3 nm entspricht.

15 Die Figur 6 zeigt einen vergrößerten Ausschnitt aus dem bildseitigen Ende eines mit 120 bezeichneten Projektionsobjektivs gemäß einem weiteren Ausführungsbeispiel, bei dem die Linse L4 als dünne konvex-konkave Meniskuslinse ausgebildet ist. Die Immersionsflüssigkeit 34, die hier zu  
20 annähernd 100% aus deuterisierter Schwefelsäure  $D_2SO_4$  besteht, reicht bis an die konkave Fläche 40 der Linse L4 heran und ist auf diese Weise objektseitig selbst konvex gekrümmt. Die dadurch entstehende "Flüssiglinse" hat u.a.  
den Vorteil, daß sie den im Bereich des bildseitigen Endes  
25 hohen Strahlungsbelastungen besonders gut standhalten kann und außerdem vergleichsweise einfach und kostengünstig auswechselbar ist. Zu bemerken ist in diesem Zusammenhang

noch, daß die umgebende Atmosphäre möglichst wasserfrei sein sollte, da hochreine Schwefelsäure, auch wenn sie deuterisiert ist, stark hygroskopisch ist.

- 5 Um eine Kontamination und ein Abfließen des schweren Wassers aus dem unterhalb der Linse L4 gebildeten Hohlraum zu verhindern, ist bei der in der Figur 7 gezeigten Abwandlung die durch das schwere Wasser gebildete Flüssiglinse bildseitig durch eine planparallele 42 Platte aus LiF abgeschlossen.

## PATENTANSPRÜCHE

=====

1. Mikrolithographische Projektionsbelichtungsanlage mit einem Projektionsobjektiv (20; 120), dessen bildseitig letzte optische Fläche in eine Immersionsflüssigkeit (36) eintaucht,  
5 dadurch gekennzeichnet, daß  
die Immersionsflüssigkeit (36) mit schweren Isotopen angereichert ist.
2. Projektionsbelichtungsanlage nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil wenigstens eines schweren Isotops im Vergleich zu der natürlichen Isotopenverteilung mindestens verdoppelt ist.  
10
3. Projektionsbelichtungsanlage nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Immersionsflüssigkeit (36) mit Deuterium angereichert ist.
- 15 4. Projektionsbelichtungsanlage nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß mehr als 1 Prozent der in der Immersionsflüssigkeit (36) enthaltenen Moleküle Deuterium enthalten.



5. Projektionsbelichtungsanlage nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß mehr als 80 Prozent der in der Immersionsflüssigkeit (36) enthaltenen Moleküle Deuterium enthalten.
- 5 6. Projektionsbelichtungsanlage nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß mehr als 99 Prozent der in der Immersionsflüssigkeit (36) enthaltenen Moleküle Deuterium enthalten.
- 10 7. Projektionsbelichtungsanlage nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Immersionsflüssigkeit (36) zu mehr als 99 Molprozent aus schwerem Wasser besteht.
8. Projektionsbelichtungsanlage nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Projektionsbelichtungsanlage (10) eine Temperiereinrichtung (50) enthält, durch welche  
15 die Immersionsflüssigkeit (36) auf eine Solltemperatur gebracht werden kann, die zumindest annähernd gleich der Temperatur ist, bei der schweres Wasser bei einem gegebenen Umgebungsdruck sein Brechzahlmaximum hat.
- 20 9. Projektionsbelichtungsanlage nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur zwischen etwa 7 °C und etwa 16 °C und bevorzugt zwischen etwa 10 °C und etwa 13 °C liegt.
10. Projektionsbelichtungsanlage nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Projektionsobjektiv

(120) so ausgelegt ist, daß die Immersionsflüssigkeit (36) während eines Immersionsbetriebs zur einer Objektebene (22) des Projektionsobjektivs (120) hin konvex gekrümmt ist.

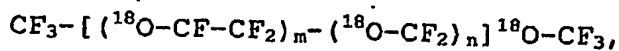
11. Projektionsbelichtungsanlage nach Anspruch 10, dadurch  
5 gekennzeichnet, daß die Immersionsflüssigkeit (36) während eines Immersionsbetriebs unmittelbar an eine konkav gekrümmte bildseitige Fläche (40) des bildseitig letzten optischen Elements (L4) angrenzt.

12. Projektionsbelichtungsanlage nach einem der Ansprüche  
10 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der minimale Abstand zwischen der bildseitig letzten optischen Fläche und einer zu belichtenden lichtempfindlichen Schicht größer als 2,5 mm, vorzugsweise größer als 5 mm, ist.

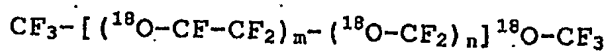
13. Projektionsbelichtungsanlage nach einem der Ansprüche  
15 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Immersionsflüssigkeit (36)  $D_2SO_4$  enthält.

14. Projektionsbelichtungsanlage nach Anspruch 13, dadurch  
gekennzeichnet, daß mehr als 10 Prozent der in der Immersionsflüssigkeit (36) enthaltenen Moleküle das Sauerstoffisotop  $^{18}O$  enthalten.  
20

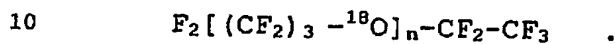
15. Projektionsbelichtungsanlage nach einem der Ansprüche  
3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Immersionsflüssigkeit (36) zu mindestens 1 Molprozent wenigstens einen der drei folgenden Perfluorpolyether enthält:



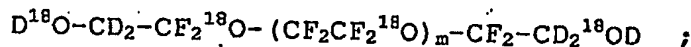
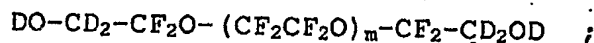
5 mit  $m+n = 8$  bis 45 und  $m/n$  20 bis 1000;



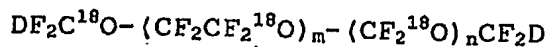
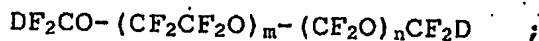
mit  $m+n = 40$  bis 180 und  $m/n$  0,5 bis 2;



16. Projektionsbelichtungsanlage nach einem der Ansprüche  
3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Immersions-  
flüssigkeit (36) zu mindestens 1 Molprozent wenigstens ei-  
nen der beiden vier folgenden schweren Perfluorpolyether  
15 enthält:



20



17. Projektionsbelichtungsanlage nach einem der Ansprüche  
25 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Immersions-

flüssigkeit (36) zu mindestens 1 Molprozent  $\text{CF}_3(^{18}\text{OCF}_2\text{CF}_2)_m-$   
 $(^{18}\text{OCF}_2)_n-^{18}\text{OCF}_3$  enthält.

18. Projektionsbelichtungsanlage nach einem der Ansprüche  
3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Immersions-  
5 flüssigkeit (36) langkettige schwere Kohlenwasserstoffe  
enthält, bei denen mindestens 10% des Wasserstoffs durch  
Deuterium ersetzt sind.
19. Projektionsbelichtungsanlage nach einem der vorherge-  
henden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die  
10 Brechzahl der bildseitig letzten Fläche (32) zumindest an-  
nähernd mit der Brechzahl der Immersionsflüssigkeit (36)  
übereinstimmt.
20. Projektionsbelichtungsanlage nach Anspruch 19, dadurch  
gekennzeichnet, daß sich der Quotient der Brechzahlen  
15 der Immersionsflüssigkeit (36) und der Fläche (32) um nicht  
mehr als  $10^{-1}$ , vorzugsweise um nicht mehr als  $10^{-2}$ , von 1  
unterscheidet.
21. Projektionsbelichtungsanlage nach Anspruch 19 oder 20,  
dadurch gekennzeichnet, daß die Fläche (32) aus LiF  
20 oder aus  $\text{MgF}_2$  besteht.
22. Projektionsbelichtungsanlage nach einem der Ansprüche  
19 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß die bildseitig  
letzte Fläche (32) durch eine durch Bedampfen aufgebraute  
Schicht (36) gebildet wird.

23. Projektionsbelichtungsanlage nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Immersionsflüssigkeit (36) aus hochreinem Wasser besteht, dem eine genau festgelegte Menge mindestens eines Zusatzstoffs  
5 beigemischt ist, der für in der Projektionsbelichtungsanlage (10) verwendetes Projektionslicht transparent ist.
24. Projektionsbelichtungsanlage nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß der mindestens eine Zusatzstoff  
10 derart in der Immersionsflüssigkeit (36) dissoziiert, daß die spezifische elektrische Leitfähigkeit der Immersionsflüssigkeit nach Beimischung des Zusatzstoffs zwischen etwa  $4 \times 10^{-8}$  S/m und etwa  $4 \times 10^{-6}$  S/m und besonders bevorzugt zwischen etwa  $3,5 \times 10^{-8}$  S/m und etwa  $6 \times 10^{-7}$  S/m liegt.
25. Projektionsbelichtungsanlage nach Anspruch 23 oder 24,  
15 dadurch gekennzeichnet, daß das hochreine Wasser aus leichtem Wasser und/oder aus schwerem Wasser besteht.
26. Projektionsbelichtungsanlage nach einem der Ansprüche 23 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß der mindestens eine Zusatzstoff LiF, NaF, CaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub> oder MgF<sub>2</sub> enthält.
- 20 27. Mikrolithographische Projektionsbelichtungsanlage mit einem Projektionsobjektiv (20; 120), dessen bildseitig letzte optische Fläche in eine Immersionsflüssigkeit (36) eintaucht,  
dadurch gekennzeichnet, daß

die Brechzahl der Immersionsflüssigkeit (36) eine Temperaturabhängigkeit  $dn/dT$  hat, die kleiner ist als  $5 \times 10^{-5} \text{ 1/K}$  und insbesondere kleiner ist als  $1 \times 10^{-5} \text{ 1/K}$  ist.

28. Mikrolithographische Projektionsbelichtungsanlage mit  
5 einem Projektionsobjektiv (20; 120), dessen bildseitig letzte optische Fläche in eine Immersionsflüssigkeit (36) eintaucht,

dadurch gekennzeichnet, daß

10 daß die Brechzahl der bildseitig letzten Fläche (32) zumindest annähernd mit der Brechzahl der Immersionsflüssigkeit (36) übereinstimmt.

29. Mikrolithographische Projektionsbelichtungsanlage mit  
einem Projektionsobjektiv (20; 120), dessen bildseitig  
15 letzte optische Fläche in eine Immersionsflüssigkeit (36) eintaucht,

dadurch gekennzeichnet, daß

daß die Immersionsflüssigkeit (36) aus hochreinem Wasser besteht, dem eine genau festgelegte Menge mindestens eines Zusatzstoffs beigemischt ist, der für in der Projektionsbelichtungsanlage (10) verwendetes Projektionslicht transparent ist.  
20

30. Immersionsflüssigkeit für eine mikrolithographische Projektionsbelichtungsanlage,

dadurch gekennzeichnet, daß

5 die Immersionsflüssigkeit (36) mit schweren Isotopen angereichert ist.

31. Verwendung einer mit schweren Isotopen angereicherten Flüssigkeit als Immersionsflüssigkeit (36) in einer mikrolithographischen Projektionsbelichtungsanlage (10).

10 32. Verfahren zur mikrolithographischen Herstellung eines mikrostrukturierten Bauelements mit folgenden Schritten:

- a) Bereitstellen eines Projektionsobjektivs (20; 120);
- b) 15 Anordnen eines Retikels (24), das abzubildende Strukturen enthält, in einer Objektebene (22) des Projektionsobjektivs (20; 120);
- c) Einbringen einer Immersionsflüssigkeit (36) in einen Zwischenraum (34), der zwischen einem bildseitig letzten optischen Element (14) des Projektionsobjektivs (20; 120) und einer lichtempfindlichen Schicht (26) 20 verbleibt, wobei die Immersionsflüssigkeit (36) mit schweren Isotopen angereichert ist;

d) Projizieren der Strukturen auf die Lichtempfindliche Schicht (26).

33. Mikrostrukturiertes Bauelement, dadurch gekennzeichnet, daß es nach dem Verfahren nach Anspruch 32 hergestellt ist.

5



## ZUSAMMENFASSUNG

=====

Eine Immersionsflüssigkeit für eine mikrolithographische Projektionsbelichtungsanlage ist mit schweren Isotopen angereichert. Dadurch wird die chemische Reaktionsfähigkeit herabgesetzt, was zu einer Verlängerung der Lebensdauer von  
5 optischen Elementen führt, die mit der Immersionsflüssigkeit in Kontakt kommen. Als mit schweren Isotopen angereicherte Immersionsflüssigkeit kommt beispielsweise schweres Wasser ( $D_2O$ ) oder schwere Schwefelsäure ( $D_2SO_4$ ) in Betracht. Geeignet sind ferner deuterisierte oder mit schwerem Sauerstoff ( $^{18}O$ ) angereicherter organische Verbindungen wie z.B.  
10 Perfluorpolyether.

(Figur 4)

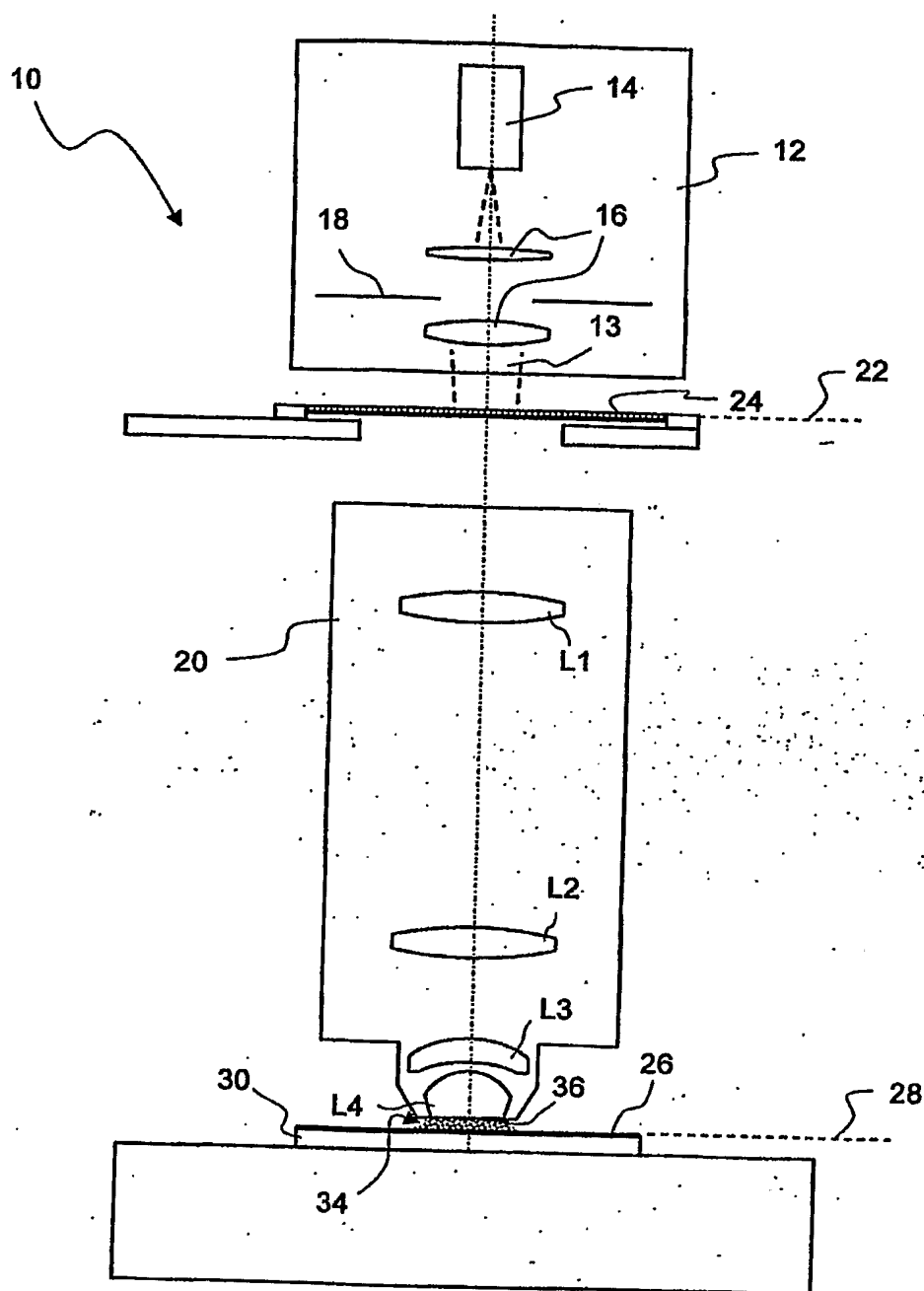


Fig. 1

BEST AVAILABLE COPY

9198.5

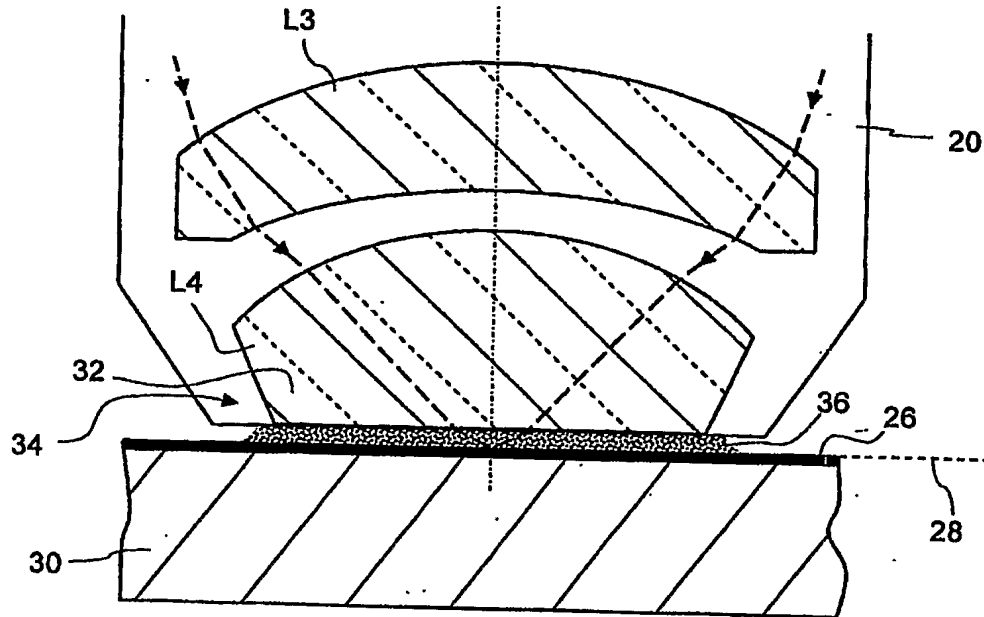


Fig. 2

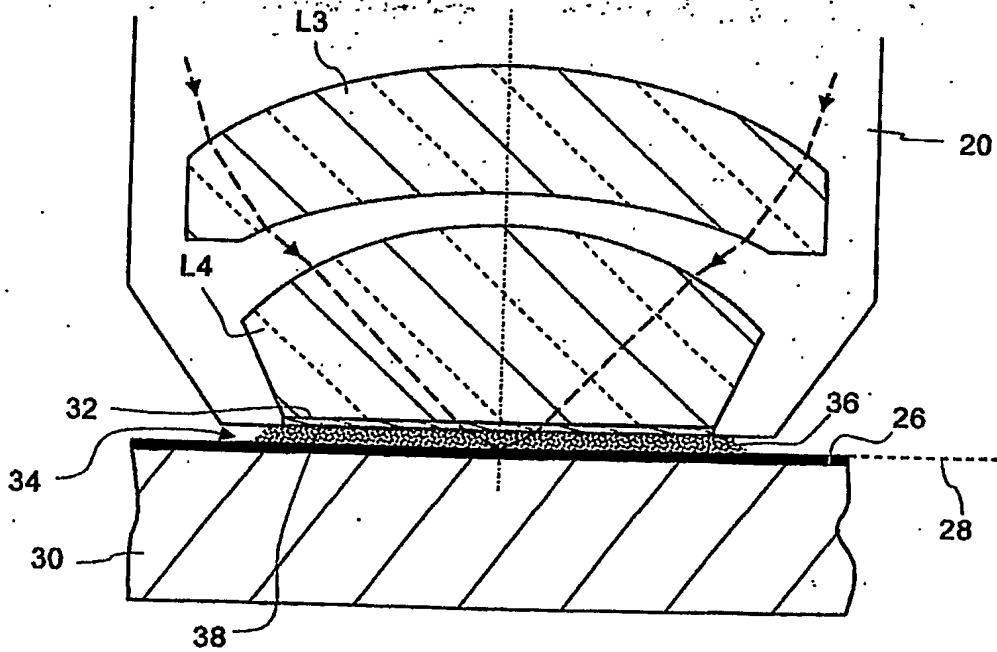
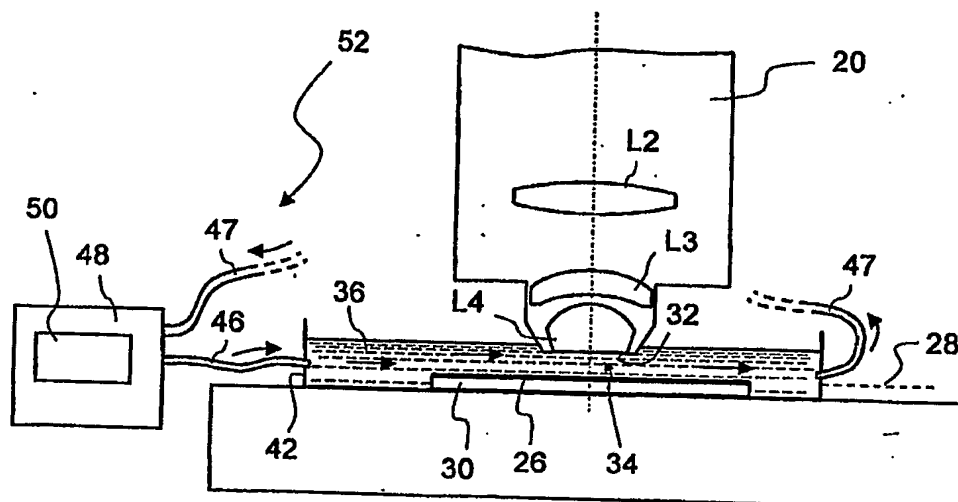


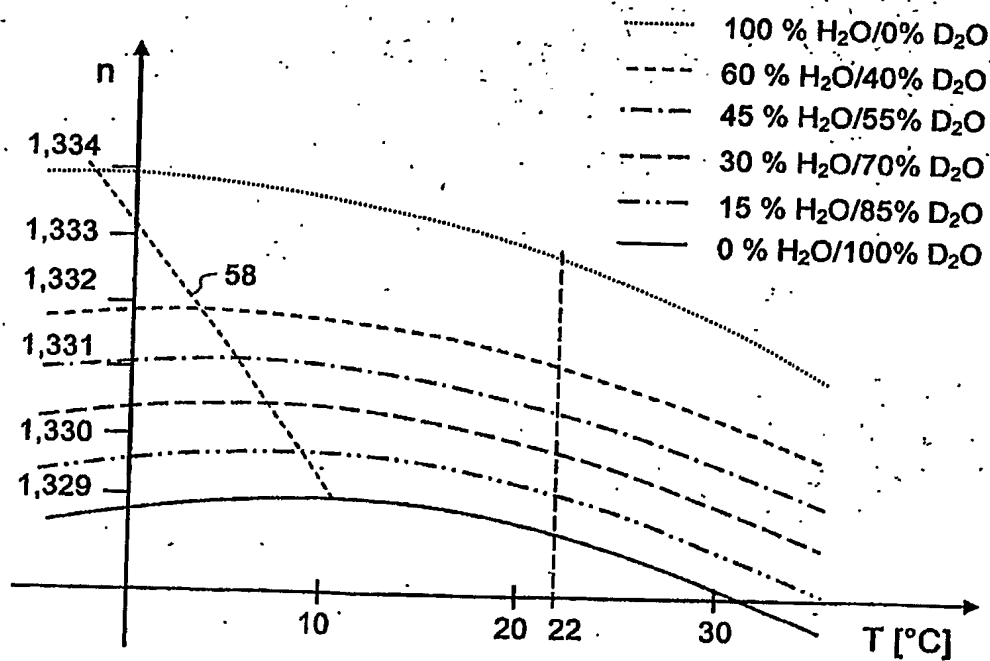
Fig. 3

BEST AVAILABLE COPY

9198.5



**Fig. 4**



**Fig. 5**

**BEST AVAILABLE COPY**

9198.5

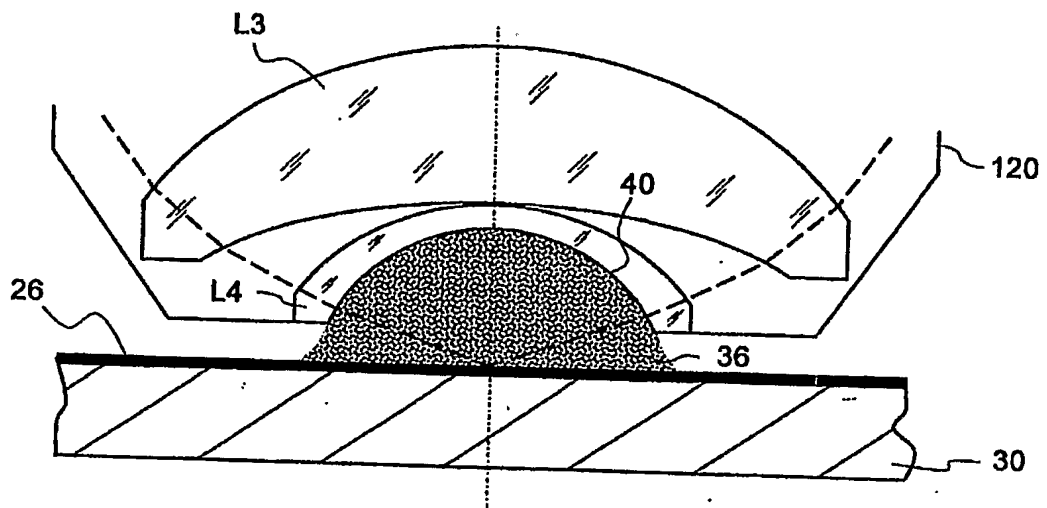


Fig. 6

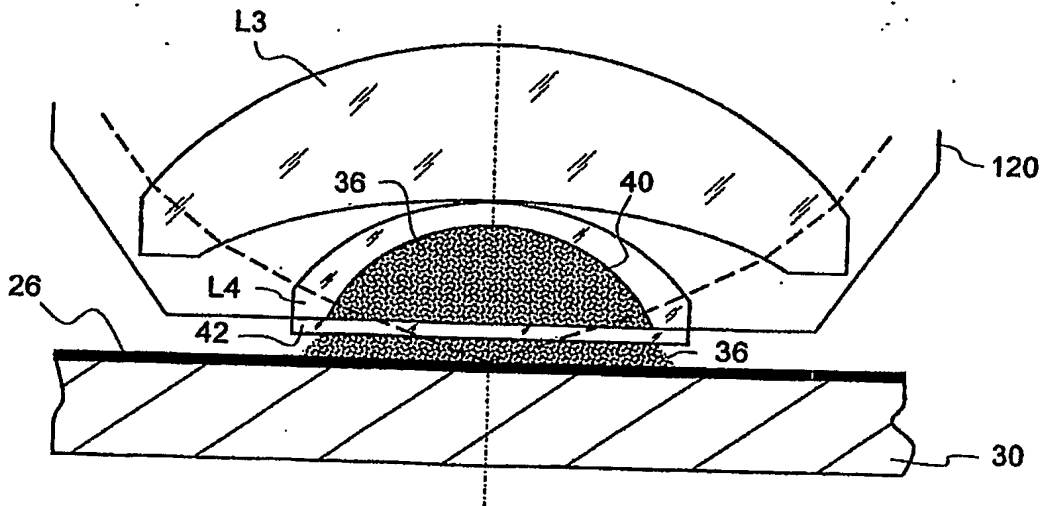


Fig. 7